

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-223303

(43)Date of publication of application : 11.08.2000

---

(51)Int.Cl.

H01C 7/02

H05B 3/14

---

(21)Application number : 11-020600

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 28.01.1999

(72)Inventor : SHIGETA NORIHIKO

---

(54) ORGANIC POSITIVE TEMPERATURE COEFFICIENT THERMISTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize characteristic of large rate of change or resistance and small hysteresis and enable easy operational temperature adjustment, by including thermosetting high molecular matrix, low molecular organic compound and conductive particles having spike-shaped protrusions.

SOLUTION: Epoxy resin, silicon resin, etc., in which oligomer with reactive epoxy group at terminal, is bridged with various kinds of hardener are used as a thermosetting high molecular matrix. Paraffin wax whose melting point is 40-100°C, vegetable wax, animal wax, fats and oils, etc., are used as low molecular organic compound. Weight of conductive particles having spike-shaped protrusions is 1.5-5 times the total weight of the thermosetting high molecular matrix and the low molecular organic compound. The conductive particles are composed of primary particles having the respective sharp protrusions. A plurality of conical spike protrusions, whose heights are 1/3-1/50 of the particle diameter, exist in one particle. Metal, especially Ni, is suitable as the material. As a result, room temperature resistance is sufficiently low, the rate of change of resistance at on-operation time and off-operation time is large, and hysteresis of temperature-resistance curve is made small.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3506629

[Date of registration] 26.12.2003

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is used as a thermo sensor or an overcurrent-protection component, and relates to the organic positive thermistor which has the PTC (positive temperature coefficient of resistivity) property that resistance increases with a temperature rise.

[0002]

[Description of the Prior Art] In this field, the organic positive thermistor which made the crystalline thermoplasticity macromolecule distribute a conductive particle is well-known, and is indicated by the U.S. Pat. No. 3243753 specification, the 3351882 specification, etc. A crystalline polymer expands with fusion and increase of resistance is considered for cutting the electric conduction path of a conductive particle.

[0003] An organic positive thermistor can be used for an autogenous regulation mold heating element, an overcurrent-protection component, a thermo sensor, etc. As a property required of these, it is mentioned that the room temperature resistance at the time of un-operating is low enough, that room temperature resistance and the rate of a resistance value change at the time of actuation are large enough, and that the resistance value change by repeat actuation is small.

[0004] In order to satisfy such demand characteristics, low-molecular organic compounds, such as a wax, are used and the organic positive thermistor which makes a thermoplastic macromolecule a matrix as a binder is proposed. As such an organic positive thermistor, there are a polyisobutylene / paraffin wax / carbon black system (F. Bueche, J.Appl.Phys., 44, 532, 1973), styrene-butadiene rubber / paraffin wax / carbon black system (F. Bueche, J.Polymer Sci., 11, 1319, 1973), and low density polyethylene / paraffin wax / carbon black system (KOhe et al., Jpn.J.Appl.Phys., 10, 99, 1971), for example.

Moreover, a self-temperature control heating element, a current-limiting element, etc. using the organic positive thermistor using a low-molecular organic compound are indicated by each official report of JP,62-16523,B, JP,7-109786,B, 7-48396, JP,62-51184,A, 62-51185, 62-51186, 62-51187, JP,1-231284,A, 3-132001, 9-27383, and 9-69410. It is thought that resistance increases by fusion of a low-molecular organic compound in these cases.

[0005] When a low-molecular organic compound is used for a working substance, there is an advantage that the standup at the time of generally resistance increasing according to a temperature up since degree of crystallinity is high compared with a macromolecule becomes steep. Moreover, although a hysteresis to which the direction of the temperature to which resistance usually decreases from the temperature to which resistance increases at the time of a temperature up at the time of a temperature fall becomes low is shown in order that a macromolecule may tend to take a supercooling condition, this hysteresis can be suppressed by using a low-molecular organic compound. Furthermore, if the low-molecular organic compound with which the melting points differ is used, the temperature (operating temperature) to which resistance increases is easily controllable. In the case of a macromolecule, by copolymerizing with the difference in molecular weight or degree of crystallinity, and a comonomer, the melting point can change, operating temperature can be changed, but in that case, in order to be accompanied by

change of a crystallized state, sufficient PTC property may not be acquired.

[0006] However, in the organic positive thermistor currently indicated by the above-mentioned reference, since carbon black and a graphite are used as a conductive particle, low initial (room temperature) resistance and big resistance rate of change are not reconciled. Although the example which resistivity (ohm-cm) increased by 108 times is shown in Jpn.J.Appl.Phys., and 10, 99 and 1971, the resistivity in a room temperature is very high at 104 ohm-cm, and is not practical using especially an overcurrent-protection component or a thermo sensor. Moreover, the range of 10 or less to about 104 times has each increment in the resistance (omega) in other reference, or resistivity (ohm-cm), and it is not sufficiently low. [ of room temperature resistance ]

[0007] Moreover, with the melting point, when a thermoplastic macromolecule is used for a matrix, in order to soften and flow, when exposed especially to an elevated temperature, the distributed condition of a system changes, and there is a problem that a property is not stabilized.

[0008] On the other hand, the low-molecular organic compound and the organic positive thermistor using the thermosetting macromolecule as a matrix are indicated by each official report of JP,2-156502,A, 2-230684, 3-132001, and 3-205777. However, carbon black and a graphite are used as a conductive particle, these of each resistance rate of change are also as small as a single or less figure, and room temperature resistance is not reconciling not a sufficiently low thing but low initial resistance and big resistance rate of change before and behind 1 ohm-cm, either.

[0009] Moreover, not using the low-molecular organic compound, the organic positive thermistor which consists of only a thermosetting macromolecule and a conductive particle is proposed on each official report of JP,55-68075,A, 58-34901, 63-170902, JP,2-33881,A, 9-9482, and 10-4002, and U.S. Pat. No. 4966729 number specifications. Also in these, since carbon black and a graphite are used as a conductive particle, there is no example which reconciled room temperature resistance of 0.1 or less ohm-cm and five or more-digit resistance rate of change. Moreover, generally, by the configuration of only a thermosetting macromolecule and a conductive particle, since there is no structure with the clear melting point, the standup of the resistance in a temperature-resistive characteristic becomes blunt, and the satisfactory property is not especially acquired for the application of an overcurrent-protection component or a thermo sensor in many cases.

[0010] Although many carbon black and graphites had been used as a conductive particle with the conventional organic positive thermistor also including the above-mentioned thing, in order to lower initial resistance, when the fill of carbon black was made [ many ], sufficient resistance rate of change was not obtained, but there was a fault that it was incompatible in low initial resistance and big resistance rate of change. Moreover, although there was also an example which used general metal particles for the conductive particle, it was difficult to reconcile similarly low initial resistance and big resistance rate of change.

[0011] As an approach of solving the above-mentioned fault, the approach using the conductive particle which has the projection of the letter of a spike is indicated. The crystalline polymer, the conductive particle which specifically has the projection of polyvinylidene fluoride and the letter of a spike, and the organic positive thermistor which specifically consists of letter nickel powder of a spike are indicated by JP,5-47503,A. Moreover, the thing using nickel of the filament configuration which has the projection of the letter of a spike also on U.S. Pat. No. 5378407 specifications, and polyolefine, an olefin system copolymer or fluoropolymers is indicated. However, in these things, although the effectiveness of reconciling low initial resistance and a big resistance change improves, since the low-molecular organic compound is not used for a working substance, the point of a hysteresis is inadequate, and it is not suitable for an application like especially a thermo sensor. Moreover, when it heats further after resistance increases at the time of actuation, there is a problem that the NTC property (negative temperature coefficient of resistivity) that resistance decreases with a temperature rise is shown. In addition, on the above-mentioned official report and the above-mentioned specifications, using a low-molecular organic compound is not suggested at all.

[0012] Moreover, the organic positive thermistor which comes to mix thermosetting resin and the conductive particle which has the projection of the letter of a spike in JP,5-198403,A and a 5-198404

official report is indicated, and nine or more-digit resistance rate of change is obtained. However, it is difficult not to obtain sufficient resistance rate of change, if a filler fill is made [ many ] and room temperature resistance is lowered, but to reconcile low initial resistance and a big resistance change. Moreover, since it consists of thermosetting resin and a conductive particle, the standup of the increment in resistance is not sufficiently steep, either. In addition, it is not suggested at all that the above-mentioned official report also uses a low-molecular organic compound.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Room temperature resistance is low enough, the resistance rate of change at the time of actuation and un-operating is large, the hysteresis of a temperature-system head curve is small, the NTC property after the increment in resistance is not seen, but adjustment of operating temperature is easy for the purpose of this invention, and it is offering an organic positive thermistor with high property stability moreover.

[0014]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by following this invention.

- (1) The organic positive thermistor containing the conductive particle which has the projection of a thermosetting macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and the letter of a spike.
- (2) The organic positive thermistor of the above (1) whose melting point of said low-molecular organic compound is 40-200 degrees C.
- (3) The above (1) whose molecular weight of said low-molecular organic compound is 4,000 or less, or (2) organic positive thermistors.
- (4) One organic positive thermistor of above-mentioned (1) - (3) said whose low-molecular organic compounds are a petroleum system wax or a fatty acid.
- (5) One organic positive thermistor of above-mentioned (1) - (4) said whose thermosetting macromolecule matrices are either an epoxy resin, an unsaturated polyester resin, polyimide, polyurethane, phenol resin or silicone resin.
- (6) said -- low-molecular -- an organic compound -- weight -- said -- thermosetting -- a macromolecule - a matrix -- weight -- 0.2 - 2.5 -- a time -- it is -- the above -- (-- one --) - (-- five --) -- either -- an organic positive thermistor .
- (7) One organic positive thermistor of above-mentioned (1) - (6) with which the conductive particle which has the projection of said letter of a spike stands in a row in the shape of a chain.

[0015]

[Function] In this invention, since the conductive particle which has the projection of the letter of a spike is used, tunnel current becomes easy to flow with the configuration, and low room temperature resistance is obtained as compared with a spherical conductive particle. Moreover, since it is large as compared with what has spherical spacing between conductive particles, a bigger resistance change is obtained at the time of actuation.

[0016] In this invention, a low-molecular organic compound is made to contain, and since the PTC (positive temperature coefficient of resistivity) property that resistance increases with a temperature rise by fusion of this low-molecular organic compound is made to discover, compared with the case where it is made to operate by fusion of a crystalline thermoplastic macromolecule, the hysteresis of a temperature-system head curve becomes small. Moreover, operating temperature can be easily adjusted by using the low-molecular organic compound with which the melting points differ compared with the case where operating temperature is adjusted using melting point change of a macromolecule etc. Moreover, the case where a thermosetting macromolecule is used as a working substance is differed from, and the standup of the resistance at the time of actuation is steep.

[0017] Furthermore, in this invention, a thermosetting macromolecule is used as a matrix. In this invention, although the big resistance change at the time of actuation has been obtained using a big cubical expansion accompanying fusion of a low-molecular organic compound, since the melt viscosity of a low-molecular organic compound is low, if it operates, the configuration of a component cannot be maintained with the configuration of only a low-molecular organic compound and a conductive particle. Therefore, in order to prevent a flow by fusion of the low-molecular organic compound at the time of

actuation, deformation of a component, etc., it is necessary to distribute a low-molecular organic compound and a conductive particle to a matrix macromolecule. When a thermoplastic macromolecule is used for this matrix macromolecule, since a macromolecule fuses, above the melting point, a problem is especially in high temperature oxidation stability. In this invention, since the thermosetting macromolecule is used for the macromolecule matrix and a low-molecular organic compound and a conductive particle are distributed in an insoluble and infusible three-dimension reticulated matrix, compared with the case where a thermoplastic macromolecule is used, property stability improves very much, low room temperature resistance and the big resistance change at the time of actuation are stabilized, and it is maintained over a long period of time.

[0018] Moreover, when a thermoplastic macromolecule matrix is used and it heats further after resistance increases, the NTC phenomenon in which resistance decreases with a temperature rise is shown. Moreover, at the time of cooling, resistance decreases from temperature higher than the melting point of a low-molecular organic compound, and the hysteresis of a temperature-system head curve is large. Especially the thing that resistance returns at temperature higher than laying temperature can become a big problem when using as a protection component. A NTC phenomenon is a phenomenon seen also by the system which used the thermoplastic macromolecule and the conductive particle, and by continuing passing the aftercurrent which resistance increased, a conductive particle carries out a rearrangement in the matrix of a melting condition, and is considered that resistance decreases. It is considered the reason same as resistance decreasing from temperature higher than the operating temperature at the time of heating at the time of cooling. By this invention, the above-mentioned fault, i.e., the NTC phenomenon after resistance increase, and the hysteresis of a temperature-system head curve are sharply improved by using a thermosetting insoluble and infusible macromolecule matrix.

[0019]

[Embodiment of the Invention] The organic positive thermistor of this invention contains the electric conduction child particle which has the projection of a thermosetting macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and the letter of a spike.

[0020] Especially as a thermosetting macromolecule matrix, although not restricted, an epoxy resin, an unsaturated polyester resin, polyimide, polyurethane, phenol resin, and silicone resin are used preferably.

[0021] An epoxy resin hardens the oligomer (from 100 molecular weight to 10,000 (about)) which has a reactant epoxy group in an end with various curing agents (bridge formation), and is classified into the glycidyl ether mold represented by bisphenol A, a glycidyl ester mold, a glycidyl amine mold, and an alicycle mold. Depending on an application, the polyfunctional epoxy resin of three or more organic functions can also be used. It is desirable to use the bisphenol A mold in these in this invention also in a glycidyl ether mold. As for the weight per epoxy equivalent of the epoxy resin to be used, 100 to about 500 are desirable. A curing agent is classified into a polyaddition mold, a catalyst mold, and a condensation mold according to a reaction mechanism. The curing agent itself adds a polyaddition mold to an epoxy group or a hydroxyl group, and it has polyamine, an acid anhydride, polyphenol, the poly mercaptan, isocyanate, etc. A catalyst mold serves as a polymerization catalyst of epoxy groups, and has tertiary amine, imidazole derivatives, etc. A condensation mold is hardened by condensation with a hydroxyl group, and has phenol resin, melamine resin, etc. It is desirable to use a polyaddition mold especially a polyamine system, and an acid anhydride as a curing agent of the bisphenol A mold epoxy resin in this invention. What is necessary is just to decide hardening conditions suitably.

[0022] Such an epoxy resin and the curing agent are marketed, for example, have Araldite by Epicoat (resin) by the oil-ized shell epoxy company, the epicure, the EPO mate (curing agent), and Ciba-Geigy etc.

[0023] An unsaturated polyester resin is what was dissolved in the vinyl monomer which commits bridge formation by the polyester (about 1000 to 5000 molecular weight) which mainly made the subject a partial saturation dibasic acid or a dibasic acid, and polyhydric alcohol, stiffens organic peroxide, such as a benzoyl peroxide, as a polymerization initiator, and is obtained. A polymerization promotor may be used together and hardened if needed. As a raw material of the unsaturated polyester used by this

invention, as a partial saturation dibasic acid, a maleic anhydride and a fumaric acid are desirable, phthalic anhydride, isophthalic acid, and a terephthalic acid are desirable as a dibasic acid, and propylene glycol and ethylene glycol are desirable as polyhydric alcohol. As a vinyl monomer, styrene, diallyl phthalate, and vinyltoluene are desirable. Although what is necessary is just to decide the loadings of a vinyl monomer suitably, it is usually about 1.0-3.0 mols to one mol of fumaric-acid residue. Moreover, well-known polymerization inhibitor, such as quinones and hydroquinones, is added for the gelation prevention in a synthetic process, accommodation of a hardening property, etc. What is necessary is just to decide hardening conditions suitably.

[0024] Such an unsaturated polyester resin is marketed, for example, has the NIPPON SHOKUBAI EPO rack, the Hitachi Chemical poly set, Dainippon Ink & Chemicals Pori Wright, etc.

[0025] Although polyimide is divided roughly into a condensation mold and an addition mold by the manufacture approach, its bismaleimide mold polyimide of addition polymerization mold polyimide is desirable. Bismaleimide mold polyimide can be hardened using a reaction with homopolymerization and other unsaturated bonds, a Michael addition reaction with aromatic amine, or the Diels-Alder reaction of dienes. The bismaleimide system polyimide resin obtained by the addition reaction of bismaleimide and aromatic series diamines especially in this invention is desirable. Diamino diphenylmethane etc. is mentioned as aromatic series diamines. What is necessary is just to decide the composition / hardening condition suitably.

[0026] Such polyimide is marketed, for example, has IMIDAROI by Toshiba Chemical CORP., Ciba-Geigy KERUIMIDO, etc.

[0027] Polyurethane is obtained by the polyaddition reaction of the poly isocyanate and polyol. As poly isocyanate, although there are an aromatic series system and an aliphatic series system, an aromatic series system is desirable and 2 and 4- or 2, 6-tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, naphthalene diisocyanate, etc. are used preferably. A polypropylene glycol is desirable although there are polyether polyols, such as a polypropylene glycol, polyester polyol, acrylic polyol, etc. as polyol. Although an amine system (a tertiary amine system and amine salts, such as triethylenediamine) is sufficient as a catalyst, it is desirable to use organic metal systems, such as dibutyltin dilaurate and stannous octoate. In addition, cross linking agents, such as polyhydric alcohol and a multiple-valued amine, etc. may be used together as a subsidiary material. What is necessary is just to decide composition / hardening conditions suitably.

[0028] Such polyurethane is marketed, for example, has Sumi Joule by the Sumitomo Bayer urethane company, NP series by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., coronate by the Japanese polyurethane company, etc.

[0029] Phenol resin makes a phenol and aldehydes, such as formaldehyde, react, is obtained, and is divided roughly into a novolak mold and a resol mold by synthetic conditions. The novolak mold generated under an acid catalyst is hardened by heating with cross linking agents, such as a hexamethylenetetramine, and the resol mold generated under a basic catalyst is hardened under heating or acid-catalyst existence by independent [ its ]. Whichever may be used in this invention. What is necessary is just to decide composition / hardening conditions suitably.

[0030] Such phenol resin is marketed, for example, has a stand light by Sumi Cong by Sumitomo Bakelite Co., Ltd., and Hitachi Chemical, TEKORAITO by Toshiba Chemical CORP., etc.

[0031] Silicone resin consists of a repeat of siloxane association, and has silicone rubber of the condensation in which each denaturation silicone resin, such as the silicone resin mainly obtained from hydrolysis and the polycondensation of an ORUGANO halo silane and alkyd denaturation, polyester denaturation, acrylic denaturation, epoxy denaturation, phenol denaturation, urethane denaturation, and melamine denaturation, the silicone rubber which constructed the bridge with organic peroxide etc. in linear poly dimethylsiloxane or its copolymer, and room temperature curing (RTV) are possible, and an addition mold etc.

[0032] Such silicone resin is marketed, for example, has the product made from the Shin-etsu chemistry, the Toray Industries Dow Corning make, various Toshiba Silicone silicone rubber, silicone resin, etc.

[0033] Although the resin made from heat curing to be used can be suitably chosen according to the

desired engine performance and an application, it is desirable to use an epoxy resin and an unsaturated polyester resin especially. Moreover, you may be the polymerization object made to react mutually using two or more sorts.

[0034] Although it is desirable to consist of only above thermosetting resin as for a macromolecule matrix, an elastomer, thermoplastics, or its mixture may be included depending on the case.

[0035] Although there will be especially no limit if the low-molecular organic compound used for this invention is the crystalline substance of 200-800 still more preferably [ molecular weight is desirable to about 4000, and ] to about 1000, what is a solid-state in ordinary temperature (temperature of about 25 degrees C) is desirable.

[0036] As a low-molecular organic compound, there are waxes (specifically petroleum system waxes, such as paraffin wax and a micro crystallin wax, a vegetable system wax, an animal system wax, a natural wax like a mineral system wax, etc.), fats and oils (what is specifically called a fat or solid-state fat), etc. The component of a wax or fats and oils A hydrocarbon (-- concrete -- the straight chain hydrocarbon of a with a carbon numbers of 22 or more alkane system etc. --) -- a fatty acid (-- concrete - the fatty acid of the straight chain hydrocarbon of a with a carbon numbers of 12 or more alkane system etc. --) -- fatty acid ester The methyl ester of the saturated fatty acid specifically obtained from with a carbon numbers of 20 or more saturated fatty acid and lower alcohol, such as methyl alcohol, etc. and (fatty-acid) amides (-- concrete -- unsaturated fatty acid amides, such as oleic amide and an erucic-acid amide, etc. --), although it is fatty amine (specifically with a carbon numbers of 16 or more aliphatic series primary amine), higher alcohol (specifically with a carbon numbers of 16 or more n-alkyl alcohol), chloroparaffin, etc. It is independent, or these very thing can be used together and can be used as a low-molecular organic compound. What is necessary is just to choose a low-molecular organic compound suitably in consideration of the polarity of a macromolecule matrix, in order to make distribution of each component good. As a low-molecular organic compound, a petroleum system wax and a fatty acid are desirable.

[0037] These low-molecular organic compounds are marketed and a commercial item can be used for them as it is.

[0038] Since operating temperature aims at the thermistor which is 100 degrees C or less still more preferably 200 degrees C or less preferably in this invention, it is desirable that the melting point mp uses what is 40-100 degrees C still more preferably 40-200 degrees C as a low-molecular organic compound. As such a thing, it is paraffin wax (for example, 49-52 degree C of tetracosane C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>;mp (s)). Hexa thoria KONTAN C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>;mp73 degree C, trade name HNP-10(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp75 degree C, Micro crystallin waxes, such as HNP-3(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp66 degree C for example, trade name Hi-Mic-1080(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp -- 83 degree C Hi-Mic-1045(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp70 degree C, Hi-Mic2045(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp64 degree C, Hi-Mic3090(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp89 degree C, SERATTA 104(Nippon Oil purification company make);mp96 degree C, 155 micro wax (the Nippon Oil purification company make); mp70 degree C etc., a fatty acid (for example, behenic acid (Nippon Fine Chemical make);mp81 degree C and stearic acid (Nippon Fine Chemical make);mp -- 72 degree C) Palmitic acid (Nippon Fine Chemical make); mp64 degree C etc. has fatty acid ester (for example, arachin acid methyl ester (Tokyo formation make);mp48 degree C etc.), a fatty-acid amide (for example, oleic amide (Nippon Fine Chemical make);mp76 degree C), etc. Moreover, there are polyethylene wax (for example, trade name Mitsui yes wax 110(Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make);mp100 degree C), octadecanamide (mp109 degree C), a behenic acid amide (mp111 degree C), a N-N'-ethylene screw lauric-acid amide (mp157 degree C), N-N'- dioleoyl adipic-acid amide (mp119 degree C) and N-N'-hexa methylenebis-12-hydroxy octadecanamide (mp140 degree C), etc. Moreover, what mixed the micro crystallin wax in the combination wax which blended resin with paraffin wax, or this combination wax, and made the melting point 40-200 degrees C can be used preferably.

[0039] One sort or two sorts or more can be chosen and used for a low-molecular organic compound with operating temperature etc.

[0040] As for especially the weight of the low-molecular organic compound to be used, it is desirable



that it is 0.2 to 2.5 times the sum total weight of a thermosetting macromolecule matrix (a curing agent etc. is included) of this 0.2 to 4 times. If this mixing ratio becomes small and the amount of a low-molecular organic compound decreases, resistance rate of change will become that it is sufficiently hard to be obtained. If a mixing ratio becomes large on the contrary and the amount of a low-molecular organic compound increases, in case a low molecular weight compound fuses, an element assembly will deform greatly, and also mixing with a conductive particle becomes difficult.

[0041] The conductive particle which has the projection of the letter of a spike used for this invention is formed from one piece and a primary particle with the projection with one sharp piece, and the projection of the letter of a spike of the shape of \*\*\*\* of the height of  $1/3 - 1/50$  of particle size recognizes [ the particle ] two or more (usually 10-500 pieces) existence at one particle. The quality of the material has a metal, especially desirable nickel, etc.

[0042] Although one piece and one piece may be the fine particles which exist according to an individual, as for such a conductive particle, it is desirable that about 10-1000 primary particles stand in a row in the shape of a chain, and form the aggregated particle. A primary particle may exist in a chain-like thing in part. As a former example, there is spherical nickel powder with the projection of the letter of a spike, and it is a trade name INCO. Type It is marketed as 123 nickel powder (parakeet company make), and the mean particle diameter is 3-7 micrometers. Extent and an apparent consistency are about three 1.8 - 2.7 g/cm, and specific surface area is about [ 0.34-0.44m ] 2/g.

[0043] Moreover, as an example of the latter used preferably, there is filament-like nickel powder and it is a trade name INCO. Type It is marketed as 210, 255, 270, and 287 nickel powder (parakeet company make), among these is INCO. Type 255 and 287 are desirable. And the mean particle diameter of the primary particle is 0.1 micrometers preferably. It is or more 0.5 4.0-micrometer or less extent more preferably above. Among these, 1.0 or more micrometers [ 4.0 ] or less are the most desirable, and the mean particle diameter of a primary particle is the mean particle diameter of 0.1 micrometers to this. A less than 1.0-micrometer thing may be mixed 50 or less % of the weight above. Moreover, an apparent consistency is about three 0.3 - 1.0 g/cm, and specific surface area is about [ 0.4-2.5m ] 2/g.

[0044] In addition, the mean diameter in this case is measured by the fish subsieve method.

[0045] Such a conductive particle is indicated by JP,5-47503,A and the U.S. Pat. No. 5378407 specification.

[0046] moreover, auxiliary as a conductive particle for giving the conductivity other than the conductive particle which has the projection of the letter of a spike Carbon black, graphite, a carbon fiber, metallic-coating carbon black, Carbon system conductivity particles, such as graphite-ized carbon black and a metallic-coating carbon fiber, Metal particles, such as the shape of a globular shape and a flake, and fibrous, dissimilar metal covering metal particles (silver coat nickel etc.), tungsten carbide, titanium nitride, zirconium nitride, titanium carbide, titanium boride, and silicification -- the conductive potassium titanate whisker indicated by ceramic system conductivity particles, such as molybdenum, and JP,8-31554,A, and the 9-27383 official report may be added. As for such a conductive particle, it is desirable to carry out to 25 or less % of the weight which has the projection of the letter of a spike of a conductive particle.

[0047] As for the weight of the conductive particle to be used, it is desirable that it is 1.5 to 5 times the sum total weight (sum total weight of the organic component containing a curing agent etc.) of a thermosetting macromolecule matrix and a low-molecular organic compound. If this mixing ratio becomes small and the amount of a conductive particle decreases, it becomes impossible to make sufficiently low room temperature resistance at the time of un-operating. If the amount of a conductive particle increases on the contrary, big resistance rate of change will become is hard to be obtained, and the property by which uniform mixing became difficult and was stabilized will become is hard to be acquired.

[0048] Next, the manufacture approach of the organic positive thermistor of this invention is explained. First, it mixing the conductive particle which has the projection of low-molecular organic compounds, such as thermosetting resin before hardening of the specified quantity, and a curing agent, and the letter of a spike and considers as the shape of a coating dispersedly. Various agitators, a disperser, a mill, the

mill for coatings, etc. are used that mixing and distribution should just be based on a known approach. Vacuum degassing is performed when air bubbles mix during mixing. For preparation of viscosity, various solvents, such as aromatic hydrocarbon, ketones, and alcohols, may be used. What slushes this into metallic foil inter-electrode, such as nickel and copper, or made it the shape of a sheet by spreading of screen-stencil etc. is hardened on the predetermined heat treatment conditions of thermosetting resin. After performing precure at low temperature comparatively at this time, there is also a method of making it an elevated temperature and performing this hardening. Moreover, a conductive paste etc. is applied to what hardened only mixture in the shape of a sheet, and it is good also as an electrode. The acquired sheet Plastic solid is pierced in a desired configuration, and let it be a thermistor component.

[0049] Moreover, various additives may be mixed in the organic thermistor of this invention as long as it does not spoil the property of this invention. For example, in order to prevent the heat deterioration of a macromolecule matrix and a low-molecular organic compound, an antioxidant can also be mixed, and phenols, organic sulfur, and FOSU fights (organic phosphorus system) are used.

[0050] Moreover, an inorganic nitride, a magnesium oxide, etc. which are indicated by the silicon nitride indicated by JP,57-12061,A, a silica, an alumina, clay (a mica, talc, etc.), the silicon indicated by JP,7-77161,B, silicon carbide, silicon nitride, beryllia, a selenium, and JP,5-217711,A may be added as a right pyroconductivity additive.

[0051] On the titanium oxide indicated by JP,5-226112,A for the improvement in endurance, ferrous oxide, a zinc oxide, a silica, magnesium oxide, an alumina, chromic oxide, a barium sulfate, a calcium carbonate, a calcium hydroxide, lead oxide, the inorganic solid-state of high specific inductive capacity indicated by JP,6-68963,A, and a concrete target, barium titanate, strontium titanate, a niobic acid potassium, etc. may be added.

[0052] The boron carbide indicated by JP,4-74383,A for the withstand voltage improvement may be added.

[0053] The hydration titanic-acid alkali indicated by JP,5-74603,A for the improvement on the strength, the titanium oxide indicated by JP,8-17563,A, an iron oxide, a zinc oxide, a silica, etc. may be added.

[0054] the alkali halide indicated by JP,59-10553,B as a crystalline-nucleus agent, melamine resin, the benzoic acid indicated by JP,6-76511,A, a JIBEN zylidene sorbitol, a benzoic-acid metal salt, the talc indicated by JP,7-6864,A, a zeolite, a JIBEN zylidene sorbitol, the sorbitol derivative (gelling agent) indicated by JP,7-263127,A, and asphalt -- phosphoric-acid bis(4-t-buthylphenyl) sodium etc. may be added further.

[0055] As an arc accommodation control agent, the alumina indicated by JP,4-28744,B, a magnesia hydrate, the metal hydrate indicated by JP,61-250058,A, silicon carbide, etc. may be added.

[0056] As a metal damage inhibitor, IRUGA NOx MD 1024 (Ciba-Geigy make) indicated by JP,7-6864,A may be added.

[0057] Moreover, the Lynn system compounds, such as 3 oxidization 2 antimony indicated by JP,61-239581,A, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide indicated by JP,5-74603,A, an organic compound (a polymer is included) containing halogens, such as a 2 and 2-bis(4-hydroxy - 3, 5-dibromo phenyl) propane and polyvinylidene fluoride (PVDF), and ammonium phosphate, etc. may be further added as a flame retarder.

[0058] Besides these, zinc sulfide, basic magnesium carbonate, an aluminum oxide, a calcium silicate, a magnesium silicate, aluminosilicate clay (a mica, talc, a kaolinite, montmorillonite, etc.), glass powder, a glass flake, a glass fiber, a calcium sulfate, etc. may be added.

[0059] As for these additives, it is desirable that it is 25 or less % of the weight of the sum total weight of a macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and a conductive particle.

[0060] The organic positive thermistor of this invention has the low initial resistance at the time of un-operating, it is  $10^{-2}$  - 100 ohm-cm extent, and its resistance rate of change which lasts from the time of un-operating at the time of actuation is [ the room temperature resistivity has the steep standup of the resistance at the time of actuation, and ] as large as 6 or more figures.

[0061]

[Example] Hereafter, the example of this invention is shown with the example of a comparison, and this

invention is explained concretely.

Filament-like nickel powder (the product made from INCO, trade name Type255 nickel powder) was used as a <example 1> thermosetting giant-molecule matrix as paraffin wax (the NIPPON SEIRO CO., LTD. make, trade name HNP-10, melting point of 75 degrees C), and a conductive particle as the bisphenol A mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make, trade name Epicoat 801), a denaturation amine system curing agent (oil-ized shell epoxy company make, trade name EPO mate B002), and a low-molecular organic compound. The mean particle diameter of a conductive particle is 2.2-2.8 micrometers. An apparent consistency is 0.5 - 0.65 g/cm<sup>3</sup>, and specific surface area is 0.68m<sup>2</sup>/g. [0062] 20g [ of the bisphenol A mold epoxy resins ], 10g [ of denaturation amine system curing agents ], and paraffin wax 15g (0.5 times of the sum total weight of an epoxy resin and a curing agent), nickel powder 180g (4 times of the sum total weight of an organic component), and toluene 20ml were mixed by the centrifugal type disperser for about 10 minutes. And it is 30 micrometers in thickness about the mixture of the shape of an acquired coating. After applying to one side of the electrode of nickel foil, it put with nickel foil electrode of one more sheet, and it inserted into the brass plate, and carried out to 1mm in thickness on the whole using the spacer, and heat hardening was carried out at 80 degrees C by the condition of having pressurized with the heat press machine for 3 hours. The sheet-like hardened material with which thermocompression bonding of this electrode was carried out was pierced to discoid with a diameter of 1cm, and the organic positive thermistor component was obtained. The outline sectional view of this thermistor component is shown in drawing 1 . As shown in drawing 1 , a thermistor component puts the thermistor element assembly 12 which is a sheet-like hardened material containing a low-molecular organic compound, a macromolecule matrix, and a conductive particle between the electrodes 11 formed from nickel foil.

[0063] This component was heated by 2 degrees C / min from a room temperature (25 degrees C) to 120 degrees C within the thermostat, and it cooled, and at predetermined temperature, resistance was measured by 4 terminal method and the temperature-system head curve was obtained. This result is shown in drawing 2 .

[0064] Resistance rose rapidly near  $8.2 \times 10^{-3}$  ohm (6.4x10<sup>-2</sup>ohm and cm) and a wax, and the resistance rate of change of initial room temperature resistance (25 degrees C) was 10 or more figures. After resistance increased, even if it continued heating to 120 more degrees C, the reduction in resistance (NTC phenomenon) was not seen. Moreover, the hysteresis was sufficiently small, without the temperature-system head curve at the time of cooling changing a lot with the thing at the time of heating.

[0065] The unsaturated polyester resin (the NIPPON SHOKUBAI make, trade name G-110AL) was used as a <example 2> thermosetting macromolecule matrix, and the filament-like nickel powder (the product made from INCO, trade name Type255 nickel powder) same as behenic acid (the Nippon Fine Chemical make, melting point of 81 degrees C) and a conductive particle as a benzoyl peroxide (the Kayaku AKZO make, trade name KADOKKUSU B-75W) and a low-molecular organic compound as an example 1 was used as organic peroxide.

[0066] 30g [ of unsaturated polyester resins ], 0.3g [ of benzoyl peroxides ], 15g [ of behenic acid ], and nickel powder 180g and toluene 20ml were mixed by the centrifugal type disperser for about 10 minutes. And it is 30 micrometers in thickness about the mixture of the shape of an acquired coating. After applying to one side of the electrode of nickel foil, it put with nickel foil electrode of one more sheet, and it inserted into the brass plate, and carried out to 1mm in thickness on the whole using the spacer, and heat hardening was carried out for 30 minutes at 80 degrees C by the condition of having pressurized with the heat press machine. The sheet-like hardened material with which thermocompression bonding of this electrode was carried out was pierced to discoid with a diameter of 1cm, and the organic positive thermistor component was obtained. And the temperature-system head curve of this component was obtained like the example 1. This result is shown in drawing 3 .

[0067] Resistance rose rapidly near  $5.0 \times 10^{-3}$  ohm (3.9x10<sup>-2</sup>ohm and cm) and behenic acid, and the resistance rate of change of initial room temperature resistance (25 degrees C) was 8 or more figures. After resistance increased, even if it continued heating to 120 more

degrees C, most reduction (NTC phenomenon) of resistance was not seen. Moreover, the hysteresis was sufficiently small at about 10 degrees C, without the temperature-system head curve at the time of cooling changing a lot with the thing at the time of heating. The hysteresis drew the tangent of the curve actuation before on the graph of a temperature-system head curve, and after actuation, made the intersection operating temperature, asked for operating temperature from the temperature-system head curve at the time of a temperature fall similarly, and considered the difference (absolute value) of both operating temperature as whenever [ hysteresis ].

[0068] In the <example 3> example 1 as a thermosetting macromolecule matrix Instead of the bisphenol A mold epoxy resin and a denaturation amine system curing agent Poly amino bismaleimide prepolymer (Ciba-Geigy make, trade name KERUIMIDO B601) 20g, Dimethylformamide 10g When used, and it was made to harden at 180 degrees C by 150 degrees C for 3 hours for 1 hour, and also the thermistor component was produced like the example 1 and having been evaluated similarly, the result equivalent to the thermistor component of an example 1 was obtained.

[0069] It sets in the <example 4> example 1, and is polyurethane (product made from Japanese polyurethane industry, trade name coronate) 30g as a thermosetting giant-molecule matrix instead of the bisphenol A mold epoxy resin and a denaturation amine system curing agent. When used, and it was made to harden at 100 degrees C for 1 hour, and also the thermistor component was produced like the example 1 and having been evaluated similarly, the result equivalent to the thermistor component of an example 1 was obtained.

[0070] It sets in the <example 5> example 1, and is 30g (the Sumitomo Bakelite make, trade name Sumi Cong PM) of phenol resin as a thermosetting giant-molecule matrix instead of the bisphenol A mold epoxy resin and a denaturation amine system curing agent. When used, and it was made to harden at 120 degrees C for 3 hours, and also the thermistor component was produced like the example 1 and having been evaluated similarly, the result equivalent to the thermistor component of an example 1 was obtained.

[0071] It sets in the <example 6> example 1, and is silicone rubber (Toshiba Silicone make, trade name TSE3221) 30g as a thermosetting giant-molecule matrix instead of the bisphenol A mold epoxy resin and a denaturation amine system curing agent. When used, and it was made to harden at 100 degrees C for 1 hour, and also the thermistor component was produced like the example 1 and having been evaluated similarly, the result equivalent to the thermistor component of an example 1 was obtained.

[0072] Not using <example 1 of comparison> paraffin wax, 4 times as much nickel powder as the sum total weight of an epoxy resin and a curing agent was blended, and also the thermistor component was produced like the example 1. And the temperature-system head curve of this component was obtained like the example 1. This result is shown in drawing 4 .

[0073] The room temperature resistance in early stages of this component (25 degrees C) was  $8.8 \times 10$  to  $3 \text{ ohm}$  ( $6.9 \times 10^{-2} \text{ ohm-cm}$ ), resistance increased from 80-degree-C order gradually, and a clear transition temperature was not obtained. Moreover, resistance was 13ohms at 180 degrees C, and resistance rate of change was as small as 3.2 figures.

[0074] Used <example 2 of comparison> carbon black (the Tokai Carbon make, trade name talker black #4500; mean-particle-diameter [ of 60nm ], and specific-surface-area  $66 \text{ m}^2/\text{g}$ ) for the conductive particle, and 0.3 times as much carbon black as the sum total weight of an epoxy resin, a curing agent, and paraffin wax was blended, and also the thermistor component was produced like the example 1, and it evaluated similarly.

[0075] The room temperature resistance in early stages of this component (25 degrees C) was 7.2ohms ( $56.5 \text{ ohm-cm}$ ), resistance rose near the melting point of 75 degrees C of a wax, and resistance rate of change was 2.5 figures.

[0076] Moreover, although room temperature resistance was able to be lowered when the loadings of the above-mentioned carbon black were increased 0.5 weight twice to mixture, resistance rate of change decreased further. The effectiveness of the conductive particle which has the projection of the letter of a spike by this is clear.

[0077]

[Effect of the Invention] According to this invention, room temperature resistance is low enough, the resistance rate of change at the time of actuation and un-operating is large, the hysteresis of a temperature-system head curve is small, the NTC property after the increment in resistance is not seen, but adjustment of operating temperature is easy and, moreover, offer can be offered for an organic positive thermistor with high property stability.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic positive thermistor containing the conductive particle which has the projection of a thermosetting macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and the letter of a spike.

[Claim 2] The organic positive thermistor of claim 1 whose melting point of said low-molecular organic compound is 40-200 degrees C.

[Claim 3] The organic positive thermistor of claims 1 or 2 whose molecular weight of said low-molecular organic compound is 4,000 or less.

[Claim 4] One organic positive thermistor of claims 1-3 said whose low-molecular organic compounds are a petroleum system wax or a fatty acid.

[Claim 5] One organic positive thermistor of claims 1-4 said whose thermosetting macromolecule matrices are either an epoxy resin, an unsaturated polyester resin, polyimide, polyurethane, phenol resin or silicone resin.

[Claim 6] One organic positive thermistor of claims 1-5 whose weight of said low-molecular organic compound is 0.2 to 2.5 times the weight of said thermosetting macromolecule matrix.

[Claim 7] One organic positive thermistor of claims 1-6 with which the conductive particle which has the projection of said letter of a spike stands in a row in the shape of a chain.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view of an organic positive thermistor component.

[Drawing 2] It is the temperature-system head curve of the thermistor component of an example 1.

[Drawing 3] It is the temperature-system head curve of the thermistor component of an example 2.

[Drawing 4] It is the temperature-system head curve of the thermistor component of the example 1 of a comparison.

[Description of Notations]

11 Electrode

12 Thermistor Element Assembly

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

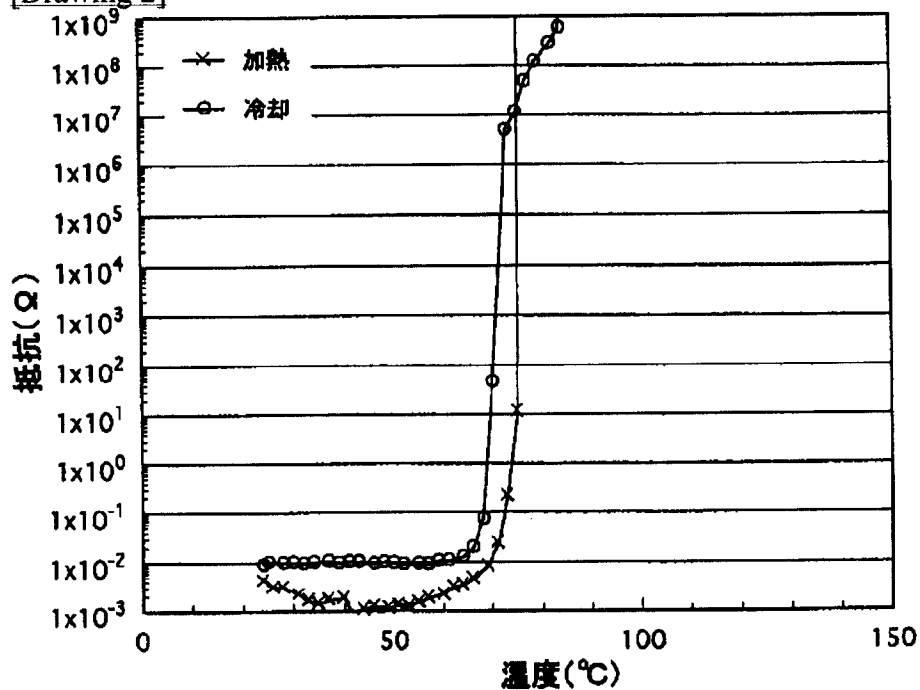
DRAWINGS

---

[Drawing 1]

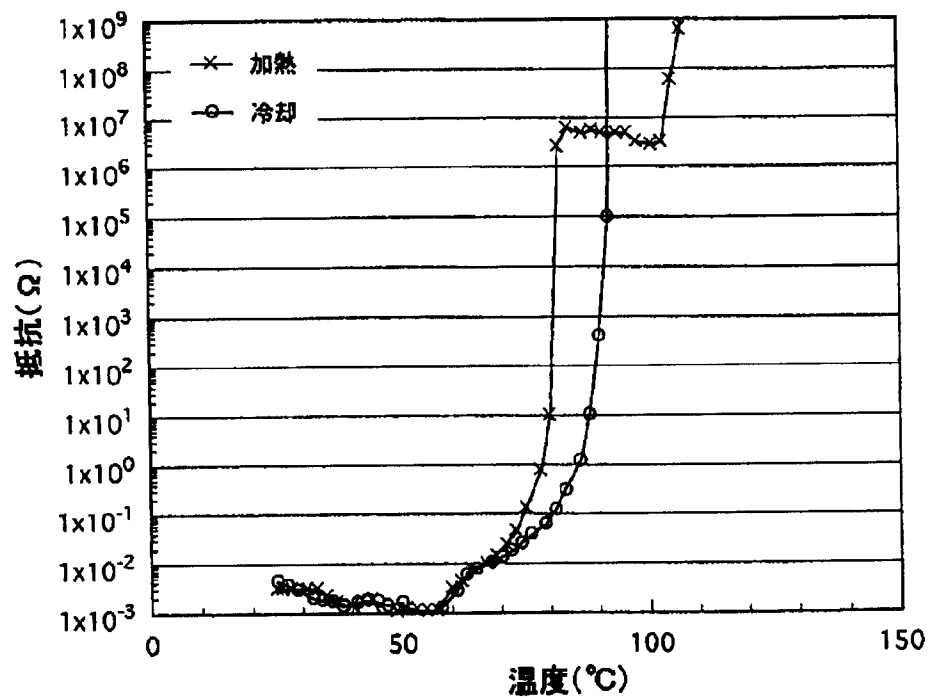


[Drawing 2]

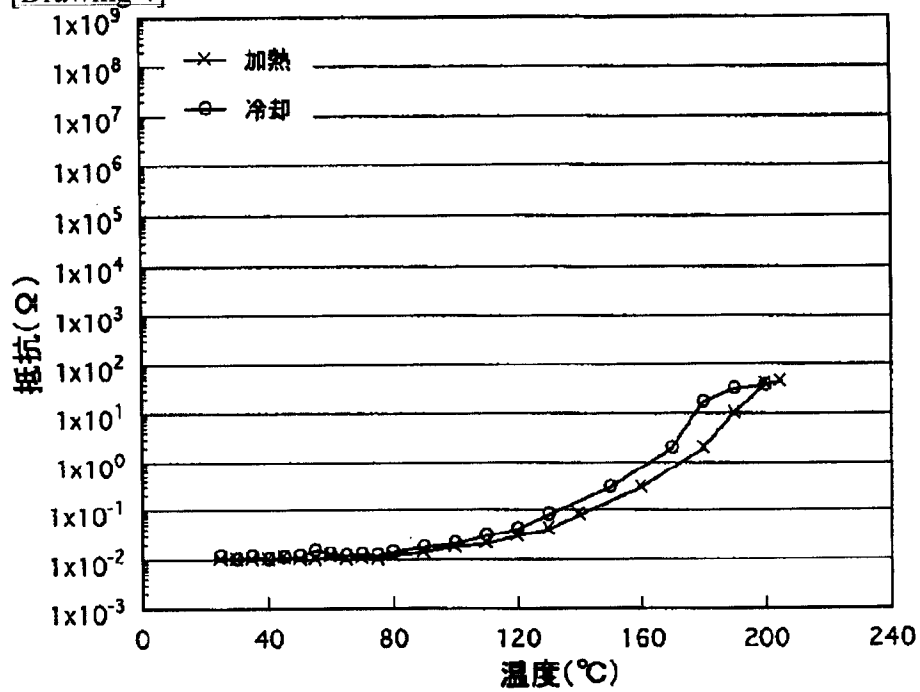


[Drawing 3]






[Drawing 4]



[Translation done.]

**ORGANIC POSITIVE TEMPERATURE COEFFICIENT THERMISTOR****Publication number:** JP2000223303**Publication date:** 2000-08-11**Inventor:** SHIGETA NORIHIKO**Applicant:** TDK CORP**Classification:****- International:** H01C7/02; H05B3/14; H01C7/02; H05B3/14; (IPC1-7):  
H01C7/02; H05B3/14**- European:****Application number:** JP19990020600 19990128**Priority number(s):** JP19990020600 19990128**Also published as:** CN1179369C (C)**Report a data error here****Abstract of JP2000223303**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To realize characteristic of large rate of change of resistance and small hysteresis and enable easy operational temperature adjustment, by including thermosetting high molecular matrix, low molecular organic compound and conductive particles having spike-shaped protrusions. **SOLUTION:** Epoxy resin, silicon resin, etc., in which oligomer with reactive epoxy group at terminal, is bridged with various kinds of hardener are used as a thermosetting high molecular matrix. Paraffin wax whose melting point is 40-100 deg.C, vegetable wax, animal wax, fats and oils, etc., are used as low molecular organic compound. Weight of conductive particles having spike-shaped protrusions is 1.5-5 times the total weight of the thermosetting high molecular matrix and the low molecular organic compound. The conductive particles are composed of primary particles having the respective sharp protrusions. A plurality of conical spike protrusions, whose heights are 1/3-1/50 of the particle diameter, exist in one particle. Metal, especially Ni, is suitable as the material. As a result, room temperature resistance is sufficiently low, the rate of change of resistance at on-operation time and off-operation time is large, and hysteresis of temperature-resistance curve is made small.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



2/2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-223303

(P2000-223303A)

(43)公開日 平成12年8月11日(2000.8.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト*(参考)
H 0 1 C 7/02		H 0 1 C 7/02	3 K 0 9 2
H 0 5 B 3/14		H 0 5 B 3/14	A 5 E 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

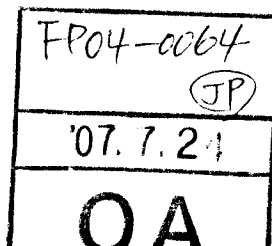
(21)出願番号	特願平11-20600	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22)出願日	平成11年1月28日(1999.1.28)	(72)発明者	繁田 徳彦 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(74)代理人	100082865 弁理士 石井 陽一
		Fターム(参考)	3K092 PP20 QB19 QB21 QB68 QB73 QB79 RF02 RF09 RF23 VV19 VV40 5E034 AA07 AB01 AC10 AC17 DA03 DE01 DE05

(54)【発明の名称】 有機質正特性サーミスタ

(57)【要約】

【課題】 室温抵抗が十分低く、動作時と非動作時の抵抗変化率が大きく、温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さく、抵抗増加後のNTC特性が見られず、動作温度の調整が容易であり、しかも、特性安定性が高い有機質正特性サーミスタを提供する。

【解決手段】 本発明の有機質正特性サーミスタは、熱硬化性高分子マトリックス、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含む。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性高分子マトリックス、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含む有機質正特性サーミスタ。

【請求項2】 前記低分子有機化合物の融点が40～200℃である請求項1の有機質正特性サーミスタ。

【請求項3】 前記低分子有機化合物の分子量が4,000以下である請求項1または2の有機質正特性サーミスタ。

【請求項4】 前記低分子有機化合物が石油系ワックスまたは脂肪酸である請求項1～3のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項5】 前記熱硬化性高分子マトリックスが、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂またはシリコン樹脂のいずれかである請求項1～4のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項6】 前記低分子有機化合物の重量が、前記熱硬化性高分子マトリックスの重量の0.2～2.5倍である請求項1～5のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項7】 前記スパイク状の突起を有する導電性粒子が鎖状に連なっている請求項1～6のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度センサーや過電流保護素子として用いられ、温度上昇とともに抵抗値が増大するPTC (positive temperature coefficient of resistivity) 特性を有する有機質正特性サーミスタに関する。

## 【0002】

【従来の技術】結晶性熱可塑性高分子に導電性粒子を分散させた有機質正特性サーミスタはこの分野では公知であり、米国特許第3243753号明細書および同第3351882号明細書等に開示されている。抵抗値の増大は、結晶性高分子が融解に伴って膨張し、導電性微粒子の導電経路を切断するためと考えられている。

【0003】有機質正特性サーミスタは、自己制御型発熱体、過電流保護素子、温度センサー等に利用することができる。これらに要求される特性としては、非動作時の室温抵抗値が十分低いこと、室温抵抗値と動作時の抵抗値の変化率が十分大きいこと、繰り返し動作による抵抗値の変化が小さいことが挙げられる。

【0004】こうした要求特性を満足させるために、ワックス等の低分子有機化合物を用い、バインダーとして熱可塑性高分子をマトリックスとする有機質正特性サーミスタが提案されている。このような有機質正特性サーミスタとしては、例えば、ポリイソブチレン/パラフィンワックス/カーボンブラック系(F. Bueche, J. Appl. Phys., 44, 532, 1973)、スチレン-ブタジエンラバー/パラフィンワックス/カーボンブラック系(F. Bueche, J. Polymer Sci., 11, 1319, 1973)、低密度ポリエチレン/パラフィンワックス/カーボンブラック系(K. Ohe et al., Jpn. J. Appl. Phys., 10, 99, 1971)がある。また、特公昭62-16523号、特公平7-109786号、同7-48396号、特開昭62-51184号、同62-51185号、同62-51186号、同62-51187号、特開平1-231284号、同3-132001号、同9-27383号、同9-69410号の各公報にも低分子有機化合物を使った有機質正特性サーミスタを用いた自己温度制御発熱体、限流素子等が開示されている。これらの場合は低分子有機化合物の融解により抵抗値が増大すると考えられる。

【0005】低分子有機化合物を動作物質に用いると、一般に高分子に比べて結晶化度が高いため、昇温により抵抗が増大する際の立ち上がりが急峻になるという利点がある。また、高分子は過冷却状態を取りやすいため、通常、昇温時に抵抗値が増大する温度より降温時に抵抗値が減少する温度の方が低くなるようなヒステリシスを示すが、低分子有機化合物を用いることでこのヒステリシスを抑えることができる。さらには、融点の異なる低分子有機化合物を用いれば、抵抗が増大する温度(動作温度)を簡単に制御できる。高分子の場合、分子量や結晶化度の違い、また、モノマーと共重合することによって融点に変化し、動作温度を変化させることができるが、その際、結晶状態の変化を伴うために十分なPTC特性が得られないことがある。

【0006】しかし、上記文献に開示されている有機質正特性サーミスタでは、導電性粒子としてカーボンブラックや黒鉛が用いられているので、低い初期(室温)抵抗と大きな抵抗変化率とを両立させていない。Jpn. J. Appl. Phys., 10, 99, 1971には、比抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )が $10^8$ 倍増加した例が示されているが、室温での比抵抗値は $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ で非常に高く、特に過電流保護素子や温度センサーに使うには実用的ではない。また、他の文献における抵抗値( $\Omega$ )あるいは比抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )の増加は、いずれも10倍以下から $10^4$ 倍程度の範囲にあり、室温抵抗も十分低いものではない。

【0007】また、マトリックスに熱可塑性高分子を用いると、その融点では軟化・流動するため、特に高温にさらされたとき系の分散状態が変化し、特性が安定しないという問題がある。

【0008】一方、低分子有機化合物と、マトリックスとして熱硬化性高分子を用いた有機質正特性サーミスタが、特開平2-156502号、同2-230684号、同3-132001号、同3-205777号の各公報に開示されている。しかしながら、これらも導電性粒子としてカーボンブラックや黒鉛が用いられており、抵抗変化率はいずれも1桁以下と小さく、室温抵抗も $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 前後で十分低いものではなく、低い初期抵抗と大きな抵抗変化率とを両立させていない。

【0009】また、低分子有機化合物を用いず、熱硬化性高分子と導電性粒子のみで構成される有機質正特性サーミスタが、特開昭55-68075号、同58-34901号、同63-170902号、特開平2-33881号、同9-9482号、同10-4002号の各公報、米国特許4966729号明細書で提案されている。これらにおいても、導電性粒子としてカーボンブラックや黒鉛が用いられているので、 $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の室温抵抗と5桁以上の抵抗変化率とを両立させた例はない。また、一般に、熱硬化性高分子と導電性粒子のみの構成では明確な融点をもつ構成物がないため、温度一抵抗特性における抵抗の立ち上がりが鈍くなり、特に過電流保護素子や温度センサーの用途では満足な特性が得られていないことが多い。

【0010】上記のものも含め、従来の有機質正特性サーミスタでは導電性粒子としてカーボンブラックや黒鉛が多く用いられてきたが、初期抵抗値を下げるためカーボンブラックの充填量を多くしたときに十分な抵抗変化率が得られず、低い初期抵抗と大きな抵抗変化率とを両立できないという欠点があった。また、一般の金属粒子を導電性粒子に用いた例もあるが、同じように低い初期抵抗と大きな抵抗変化率とを両立させることは困難であった。

【0011】上記の欠点を解決する方法として、スパイク状の突起を有する導電性粒子を用いる方法が開示されている。特開平5-47503号公報には、結晶性重合体、具体的にはポリフッ化ビニリデンとスパイク状の突起を有する導電性粒子、具体的にはスパイク状Niパウダーとからなる有機質正特性サーミスタが開示されている。また、米国特許第5378407号明細書にも、スパイク状の突起を有するフィラメント形状のNiと、ポリオレフィン、オレフィン系コポリマー、あるいはフルオロポリマーとを用いたものが開示されている。しかしながら、これらのものでは、低い初期抵抗と大きな抵抗変化を両立させる効果は向上するものの、低分子有機化合物を動作物質に用いていないのでヒステリシスの点が不十分であり、特に温度センサーのような用途には適さない。また、動作時に抵抗が増加した後さらに加熱すると、温度上昇とともに抵抗値が減少するNTC特性(negative temperature coefficient of resistivity)を示すという問題がある。なお、上記公報および上記明細書では、低分子有機化合物を用いることは全く示唆されていない。

【0012】また、特開平5-198403号、同5-198404号公報には、熱硬化性樹脂とスパイク状の突起を有する導電性粒子とを混合してなる有機質正特性サーミスタが開示されており、9桁以上の抵抗変化率が得られている。しかしながら、フィラー充填量を多くして室温抵抗値を下げると十分な抵抗変化率が得られず、低い初期抵抗と大きな抵抗変化を両立させることは困難である。また、熱硬化性樹脂と導電性粒子とから構成さ

れているので、抵抗増加の立ち上がりも十分急峻なものではない。なお、上記公報でも、低分子有機化合物を用いることは全く示唆されていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、室温抵抗が十分低く、動作時と非動作時の抵抗変化率が大きく、温度一抵抗曲線のヒステリシスが小さく、抵抗増加後のNTC特性が見られず、動作温度の調整が容易であり、しかも、特性安定性が高い有機質正特性サーミスタを提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の本発明により達成される。

(1) 熱硬化性高分子マトリックス、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含む有機質正特性サーミスタ。

(2) 前記低分子有機化合物の融点が $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ である上記(1)の有機質正特性サーミスタ。

(3) 前記低分子有機化合物の分子量が4,000以下である上記(1)または(2)の有機質正特性サーミスタ。

(4) 前記低分子有機化合物が石油系ワックスまたは脂肪酸である上記(1)～(3)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(5) 前記熱硬化性高分子マトリックスが、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂またはシリコン樹脂のいずれかである上記(1)～(4)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(6) 前記低分子有機化合物の重量が、前記熱硬化性高分子マトリックスの重量の $0.2\sim 2.5$ 倍である上記(1)～(5)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(7) 前記スパイク状の突起を有する導電性粒子が鎖状に連なっている上記(1)～(6)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【0015】

【作用】本発明では、スパイク状の突起を有する導電性粒子を用いているので、その形状によりトンネル電流が流れやすくなり、球状の導電性粒子と比較して低い室温抵抗が得られる。また、導電性粒子間の間隔が球状のものと比較して大きいので、動作時にはより大きな抵抗変化が得られる。

【0016】本発明では、低分子有機化合物を含有させ、この低分子有機化合物の融解により温度上昇とともに抵抗値が増大するPTC(positive temperature coefficient of resistivity)特性を発現させているので、結晶性の熱可塑性高分子の融解によって動作させる場合に比べて温度一抵抗曲線のヒステリシスが小さくなる。また、高分子の融点変化を利用して動作温度を調整する

場合に比べ、融点の異なる低分子有機化合物を用いることなどにより容易に動作温度を調整することができる。また、熱硬化性高分子を動作物質とする場合と違って、動作時における抵抗の立ち上がりが急峻である。

【0017】さらに、本発明では、マトリックスとして熱硬化性高分子を用いる。本発明では、低分子有機化合物の融解に伴う大きな体積膨張を利用して動作時の大きな抵抗変化を得ているが、低分子有機化合物と導電性粒子のみの構成では、低分子有機化合物の熔融粘度が低い10ために、動作すると素子の形状が保てない。そのため、動作時の低分子有機化合物の融解による流動、素子の変形等を防ぐために、マトリックス高分子に低分子有機化合物と導電性粒子とを分散する必要がある。このマトリックス高分子に熱可塑性高分子を用いた場合、融点以上では高分子が熔融するため、特に高温安定性に問題がある。本発明では、高分子マトリックスに熱硬化性高分子を用いており、不溶不融の3次元網状マトリックス中に低分子有機化合物と導電性粒子とが分散されるため、熱可塑性高分子を用いる場合と比べて、特性安定性が非常20に向上し、低い室温抵抗と動作時の大きな抵抗変化とが安定して長期に渡って維持される。

【0018】また、熱可塑性高分子マトリックスを用いた場合、抵抗が増加した後さらに加熱すると、温度上昇とともに抵抗値が減少するNTC現象を示す。また、冷却時には低分子有機化合物の融点よりも高い温度から抵抗が減少し、温度－抵抗曲線のヒステリシスが大きい。設定温度よりも高い温度で抵抗値が復帰することは、特に保護素子として用いるときに大きな問題になりうる。NTC現象は、熱可塑性高分子と導電性粒子とを用いた系でも見られる現象で、抵抗が増加した後電流を流し続30けることにより、導電性粒子が熔融状態のマトリックス中で再配列し、抵抗が減少すると考えられる。冷却時に、加熱時の動作温度よりも高い温度から抵抗値が減少するのも同じ理由と考えられる。本発明では、不溶不融の熱硬化性高分子マトリックスを用いることで、上記の欠点、つまり、抵抗増大後のNTC現象、温度－抵抗曲線のヒステリシスを大幅に改善している。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の有機質正特性サーミスタは、熱硬化性高分子マトリックス、低分子有機化合物、40スパイク状の突起を有する導電性粒子を含むものである。

【0020】熱硬化性高分子マトリックスとしては、特に制限されないが、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂、シリコーン樹脂が好ましく用いられる。

【0021】エポキシ樹脂は、末端に反応性のエポキシ基をもつオリゴマー（分子量数百から一万程度）を各種硬化剤で硬化（架橋）したものであり、ビスフェノールAに代表されるグリシジルエーテル型、グリシジルエ50

テル型、グリシジルアミン型、脂環型に分類される。用途によっては、3官能以上の多官能エポキシ樹脂も用いることができる。本発明では、これらの中でも、グリシジルエーテル型、中でもビスフェノールA型を用いることが好ましい。用いるエポキシ樹脂のエポキシ当量は100～500程度が好ましい。硬化剤は、反応機構により、重付加型、触媒型、縮合型に分類される。重付加型は、硬化剤自身がエポキシ基や水酸基に付加するもので、ポリアミン、酸無水物、ポリフェノール、ポリメルカプタン、イソシアネート等がある。触媒型は、エポキシ基同士の重合触媒となるもので、3級アミン類、イミダゾール類等がある。縮合型は、水酸基との縮合で硬化するもので、フェノール樹脂、メラミン樹脂等がある。本発明では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の硬化剤としては、重付加型、特にポリアミン系および酸無水物を用いることが好ましい。硬化条件は適宜決めればよい。

【0022】このようなエポキシ樹脂、硬化剤は市販されており、例えば、油化シェルエポキシ社製エポコート（樹脂）、エピキュア、エポメート（硬化剤）、チバガイギー社製アララルダイト等がある。

【0023】不飽和ポリエステル樹脂は、主に不飽和二塩基酸もしくは二塩基酸と多価アルコールとを主体としたポリエステル（分子量1000～5000程度）を架橋の働きをするビニルモノマーに溶解したもので、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物を重合開始剤として硬化させて得られる。必要に応じて重合促進剤を併用して硬化してもよい。本発明で用いる不飽和ポリエステルの原料としては、不飽和二塩基酸としては無水マレイン酸、フマル酸が好ましく、二塩基酸としては無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、多価アルコールとしてはプロピレングリコール、エチレングリコールが好ましい。ビニルモノマーとしてはスチレン、ジアリルフタレート、ビニルトルエンが好ましい。ビニルモノマーの配合量は適宜決めればよいが、通常、フマル酸残基1molに対して1.0～3.0mol程度である。また、合成工程におけるゲル化防止、硬化特性の調節等のためにキノン類、ヒドロキノン類等の公知の重合禁止剤が添加される。硬化条件は適宜決めればよい。

【0024】このような不飽和ポリエステル樹脂は市販されており、例えば、日本触媒製エポラック、日立化成製ポリセット、大日本インキ化学工業製ポリライト等がある。

【0025】ポリイミドは、製造方法により縮合型と付加型とに大別されるが、付加重合型ポリイミドのビスマレイミド型ポリイミドが好ましい。ビスマレイミド型ポリイミドは、単独重合、他の不飽和結合との反応、芳香族アミン類とのマイケル付加反応あるいはジエン類とのDiels-Alder反応等を利用して硬化できる。本発明では、特に、ビスマレイミドと芳香族ジアミン類との付加

反応によって得られるビスマレイミド系ポリイミド樹脂が好ましい。芳香族ジアミン類としては、ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。その合成・硬化条件は適宜決めればよい。

【0026】このようなポリイミドは市販されており、例えば、東芝ケミカル社製イミダロイ、チバガイギー社製ケルイミド等がある。

【0027】ポリウレタンは、ポリイソシアネートとポリオールとの重付加反応で得られる。ポリイソシアネートとしては、芳香族系と脂肪族系とがあるが、芳香族系が好ましく、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等が好ましく用いられる。ポリオールには、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール等があるが、ポリプロピレングリコールが好ましい。触媒は、アミン系（トリエチレンジアミン等の3級アミン系とアミン塩）でもよいが、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート等の有機金属系を用いることが好ましい。その他に、多価アルコール、多価アミン等の架橋剤等を副資材として併用してもよい。合成・硬化条件は適宜決めればよい。

【0028】このようなポリウレタンは市販されており、例えば、住友バイエルウレタン社製スミジュール、三井東圧化学社製NPシリーズ、日本ポリウレタン社製コロネート等がある。

【0029】フェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒド等のアルデヒドとを反応させて得られ、合成条件によってノボラック型とレゾール型とに大別される。酸性触媒下で生成するノボラック型はヘキサメチレンテトラミン等の架橋剤とともに加熱することで硬化し、塩基性触媒下で生成するレゾール型はそれ単独で加熱または酸触媒存在下で硬化する。本発明では、どちらを用いてもよい。合成・硬化条件は適宜決めればよい。

【0030】このようなフェノール樹脂は市販されており、例えば、住友ベークライト社製スミコン、日立化成製スタンドライト、東芝ケミカル社製テコライト等がある。

【0031】シリコーン樹脂は、シロキサン結合の繰返しからなり、主にオルガノハロシランの加水分解や重縮合から得られるシリコーン樹脂、また、アルキッド変性、ポリエステル変性、アクリル変性、エポキシ変性、フェノール変性、ウレタン変性、メラミン変性等の各変性シリコーン樹脂、線状のポリジメチルシロキサンやその共重合体を有機過酸化化物等で架橋したシリコーンゴム、室温硬化（RTV）可能な縮合および付加型のシリコーンゴム等がある。

【0032】このようなシリコーン樹脂は市販されており、例えば、信越化学製、東レダウコーニング製、東芝シリコーン製の各種シリコーンゴム、シリコーンレジ

等がある。

【0033】用いる熱硬化製樹脂は、所望の性能、用途に応じて適宜選択することができるが、中でも、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。また、2種以上を用いて相互に反応させた重合物であってもよい。

【0034】高分子マトリックスは上記のような熱硬化性樹脂のみで構成されることが好ましいが、場合によってはエラストマー、熱可塑性樹脂またはその混合物を含んでいてもよい。

【0035】本発明に用いる低分子有機化合物は、分子量が400程度まで、好ましくは100程度まで、さらに好ましくは200～800の結晶性物質であれば特に制限はないが、常温（25℃程度の温度）で固体であるものが好ましい。

【0036】低分子有機化合物としては、ワックス（具体的には、パラフィンワックスやマイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックスのような天然ワックス等）、油脂（具体的には、脂肪または固体脂と称されるもの）などがある。ワックスや油脂の成分は、炭化水素（具体的には、炭素数22以上のアルカン系の直鎖炭化水素等）、脂肪酸（具体的には、炭素数12以上のアルカン系の直鎖炭化水素の脂肪酸等）、脂肪酸エステル（具体的には、炭素数20以上の飽和脂肪酸とメチルアルコール等の低級アルコールとから得られる飽和脂肪酸のメチルエステル等）、脂肪酸アミド（具体的には、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド等）、脂肪族アミン（具体的には、炭素数16以上の脂肪族第1アミン）、高級アルコール（具体的には、炭素数16以上のn-アルキルアルコール）、塩化パラフィンなどであるが、これら自体を単独で、もしくは併用して低分子有機化合物として用いることができる。低分子有機化合物は、各成分の分散を良好にするために、高分子マトリックスの極性を考慮して適宜選択すればよい。低分子有機化合物としては石油系ワックス、脂肪酸が好ましい。

【0037】これらの低分子有機化合物は、市販されており、市販品をそのまま用いることができる。

【0038】本発明では、動作温度が好ましくは200℃以下、さらに好ましくは100℃以下であるサーミスタを目的としているため、低分子有機化合物としては、融点mpが40～200℃、さらに好ましくは40～100℃であるものを用いることが好ましい。このようなものとしては、パラフィンワックス（例えば、テトラコサンC<sub>24</sub>H<sub>50</sub>；mp 49～52℃、ヘキサトリアコンタンC<sub>36</sub>H<sub>74</sub>；mp 73℃、商品名HNP-10（日本精蝋社製）；mp 75℃、HNP-3（日本精蝋社製）；mp 66℃など）、マイクロクリスタリンワックス（例えば、商品名Hi-Mic-1080（日本精蝋社



製) ; mp 83°C、Hi-Mic-1045 (日本精蠟社製) ; mp 70°C、Hi-Mic 2045 (日本精蠟社製) ; mp 64°C、Hi-Mic 3090 (日本精蠟社製) ; mp 89°C、セラッタ104 (日本石油精製社製) ; mp 96°C、155マイクロワックス (日本石油精製社製) ; mp 70°Cなど)、脂肪酸 (例えば、ベヘン酸 (日本精化製) ; mp 81°C、ステアリン酸 (日本精化製) ; mp 72°C、パルミチン酸 (日本精化製) ; mp 64°Cなど)、脂肪酸エステル (例えば、アラキン酸メチルエステル (東京化成製) ; mp 48°Cなど)、脂肪酸アミド (例えば、オレイン酸アミド (日本精化製) ; mp 76°C) などがある。また、ポリエチレンワックス (例えば商品名三井ハイワックス110 (三井石油化学工業社製) ; mp 100°C)、ステアリン酸アミド (mp 109°C)、ベヘン酸アミド (mp 111°C)、N-N'-エチレンビスラウリン酸アミド (mp 157°C)、N-N'-ジオレイルアジピン酸アミド (mp 119°C)、N-N'-ヘキサメチレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド (mp 140°C) などもある。また、パラフィンワックスに樹脂類を配合した配合ワックスやこの配合ワックスにマイクロクリスタリンワックスを混合したものであつて融点を40~200°Cにしたものも好ましく用いることができる。

【0039】低分子有機化合物は、動作温度等によって1種あるいは2種以上を選択して用いることができる。

【0040】用いる低分子有機化合物の重量は、熱硬化性高分子マトリックス (硬化剤等も含む) の合計重量の0.2~4倍、特に0.2~2.5倍であることが好ましい。この混合比が小さくなつて低分子有機化合物の量が少なくなると、抵抗変化率が十分得られにくくなる。反対に混合比が大きくなつて低分子有機化合物の量が多くなると、低分子化合物が熔融する際に素体が大きく変形する他、導電性粒子との混合が困難になってくる。

【0041】本発明に用いるスパイク状の突起を有する導電性粒子は、1個、1個が鋭利な突起をもつ一次粒子から形成されており、粒径の1/3~1/50の高さの円錐状のスパイク状の突起が1個の粒子に複数 (通常10~500個) 存在するものである。その材質は金属、特にNi等が好ましい。

【0042】このような導電性粒子は、1個、1個が個別に存在する粉体であってもよいが、一次粒子が10~1000個程度鎖状に連なり二次粒子を形成していることが好ましい。鎖状のものには、一部一次粒子が存在してもよい。前者の例としては、スパイク状の突起をもつ球状のニッケルパウダがあり、商品名INCO Type 123ニッケルパウダ (インコ社製) として市販されており、その平均粒径は3~7 $\mu$ m程度、見かけの密度は1.8~2.7g/cm<sup>3</sup>程度、比表面積は0.34~0.44m<sup>2</sup>/g程度である。

【0043】また、好ましく用いられる後者の例としては、フィラメント状ニッケルパウダがあり、商品名INCO Type 210、255、270、287ニッケルパウダ (インコ社製) として市販されており、このうちINCO Type 255、287が好ましい。そして、その一次粒子の平均粒径は、好ましくは0.1 $\mu$ m以上、より好ましくは0.5以上4.0 $\mu$ m以下程度である。これらのうち、一次粒子の平均粒径は1.0以上4.0 $\mu$ m以下が最も好ましく、これに平均粒径0.1 $\mu$ m以上1.0 $\mu$ m未満のものを50重量%以下混合してもよい。また、見かけの密度は0.3~1.0g/cm<sup>3</sup>程度、比表面積は0.4~2.5m<sup>2</sup>/g程度である。

【0044】なお、この場合の平均粒径はフィッシュー・サブシープ法で測定したものである。

【0045】このような導電性粒子については、特開平5-47503号公報、米国特許第5378407号明細書に記載されている。

【0046】また、スパイク状の突起を有する導電性粒子の他に、補助的に導電性を付与するための導電性粒子として、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、金属被覆カーボンブラック、グラファイト化カーボンブラック、金属被覆炭素繊維等の炭素系導電性粒子、球状、フレーク状、繊維状等の金属粒子、異種金属被覆金属 (銀コートニッケル等) 粒子、炭化タングステン、窒化チタン、窒化ジルコニウム、炭化チタン、ホウ化チタン、ケイ化モリブデン等のセラミック系導電性粒子、また、特開平8-31554号、同9-27383号公報に記載されている導電性チタン酸カリウムウイスカー等を添加してもよい。このような導電性粒子は、スパイク状の突起を有する導電性粒子の25重量%以下とすることが好ましい。

【0047】用いる導電性粒子の重量は、熱硬化性高分子マトリックスと低分子有機化合物の合計重量 (硬化剤等を含む有機成分の合計重量) の1.5~5倍であることが好ましい。この混合比が小さくなつて導電性粒子の量が少なくなると、非動作時の室温抵抗を十分低くすることができなくなってくる。反対に導電性粒子の量が多くなると、大きな抵抗変化率が得られにくくなり、また、均一な混合が困難になって安定した特性が得られにくくなる。

【0048】次に、本発明の有機質正特性サーミスタの製造方法について説明する。まず、所定量の硬化前の熱硬化性樹脂、硬化剤等、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を混合、分散して塗料状とする。混合・分散は既知の方法によればよく、各種攪拌機、分散機、ミル、塗料用ロール機等が用いられる。混合中に気泡が混入した場合は真空脱泡を行う。粘度の調製のために、芳香族炭化水素、ケトン類、アルコール類等各種溶媒を用いてもよい。これをニッケルや銅等の

金属箔電極間に流し込む、または、スクリーン印刷等の塗布によりシート状にしたものを熱硬化性樹脂の所定の熱処理条件で硬化する。このとき、比較的低温で予備硬化を行った後、高温にして本硬化を行う方法もある。また、混合物のみをシート状に硬化したものに導電性ペースト等を塗布して電極としてもよい。得られたシート成形体は所望の形状に打ち抜いてサーミスタ素子とする。

【0049】また、本発明の有機質サーミスタには、本発明の特性を損なうものでなければ各種添加剤を混入してもよい。例えば、高分子マトリックス、低分子有機化合物の熱劣化を防止するために酸化防止剤を混入することもでき、フェノール類、有機イオウ類、フォスファイト類（有機リン系）などが用いられる。

【0050】また、良熱導電性添加物として、特開昭57-12061号公報に記載されている窒化ケイ素、シリカ、アルミナ、粘土（雲母、タルク等）、特公平7-77161号公報に記載されているシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ペリリア、セレン、特開平5-217711号公報に記載されている無機窒化物、酸化マグネシウム等を添加してもよい。

【0051】耐久性向上のために、特開平5-226112号公報に記載されている酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、シリカ、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化クロム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化鉛、特開平6-68963号公報に記載されている高比誘電率の無機固体、具体的には、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸カリウム等を添加してもよい。

【0052】耐電圧改善のために、特開平4-74383号公報に記載されている炭化ホウ素等を添加してもよい。

【0053】強度改善のために、特開平5-74603号公報に記載されている水和チタン酸アルカリ、特開平8-17563号公報に記載されている酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、シリカ等を添加してもよい。

【0054】結晶核剤として、特公昭59-10553号公報に記載されているハロゲン化アルカリ、メラミン樹脂、特開平6-76511号公報に記載されている安息香酸、ジベンジリデンソルビトール、安息香酸金属塩、特開平7-6864号公報に記載されているタルク、ゼオライト、ジベンジリデンソルビトール、特開平7-263127号公報に記載されているソルビトール誘導体（ゲル化剤）、アスファルト、さらには、リン酸ビス（4-tert-ブチルフェニル）ナトリウム等を添加してもよい。

【0055】アーク調節制御剤としては、特公平4-28744号公報に記載されているアルミナ、マグネシア水和物、特開昭61-250058号公報に記載されている金属水和物、炭化ケイ素等を添加してもよい。

【0056】金属害防止剤として、特開平7-6864

号公報に記載されているイルガノックスMD1024（チバガイギー製）等を添加してもよい。

【0057】また、難燃剤として、特開昭61-239581号公報に記載されている三酸化ニアンチモン、水酸化アルミニウム、特開平5-74603号公報に記載されている水酸化マグネシウム、さらには、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル）プロパン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のハロゲン含有する有機化合物（重合体を含む）、リン酸アンモニウム等のリン系化合物等を添加してもよい。

【0058】これら以外にも、硫化亜鉛、塩基性炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アルミノシリケート粘土（雲母、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト等）、ガラス粉、ガラスフレーク、ガラス繊維、硫酸カルシウム等を添加してもよい。

【0059】これらの添加剤は、高分子マトリックス、低分子有機化合物および導電性粒子の合計重量の25重量%以下であることが好ましい。

【0060】本発明の有機質正特性サーミスタは、非動作時における初期抵抗が低く、その室温比抵抗値は $10^{-2} \sim 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であり、動作時における抵抗の立ち上がりが急峻であり、非動作時から動作時にかけての抵抗変化率が6桁以上と大きい。

【0061】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例とともに示し、本発明を具体的に説明する。

<実施例1>熱硬化性高分子マトリックスとしてビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名エピコート801）、変性アミン系硬化剤（油化シェルエポキシ社製、商品名エポメートB002）、低分子有機化合物としてパラフィンワックス（日本精蠟社製、商品名HN-P10、融点75℃）、導電性粒子としてフィラメント状ニッケルパウダ（INCO社製、商品名Type 255ニッケルパウダ）を用いた。導電性粒子の平均粒径は2.2~2.8 $\mu\text{m}$ 、見かけの密度は0.5~0.65g/cm<sup>3</sup>、比表面積は0.68m<sup>2</sup>/gである。

【0062】ビスフェノールA型エポキシ樹脂20g、変性アミン系硬化剤10g、パラフィンワックス15g（エポキシ樹脂と硬化剤の合計重量の0.5倍）、ニッケルパウダ180g（有機成分の合計重量の4倍）、トルエン20mlを遠心式分散機で約10分混合した。そして、得られた塗料状の混合物を厚さ30 $\mu\text{m}$ のNi箔の電極の片面に塗布した後、もう一枚のNi箔電極で挟み込み、真鍮板に挟んでスペーサーを用いて全体で厚さ1mmとし、熱プレス機で加圧した状態で80℃で3時間加熱硬化させた。この電極が熱圧着されたシート状硬化物を直径1cmの円盤状に打ち抜き、有機質正特性サーミスタ素子を得た。このサーミスタ素子の概略断面図を図1

に示す。図1に示されるように、サーミスタ素子はNi箔から形成された電極11間に、低分子有機化合物と高分子マトリックスと導電性粒子とを含むシート状硬化物であるサーミスタ素体12を挟み込んだものである。

【0063】この素子を恒温槽内で室温(25℃)から120℃まで2℃/minで加熱、冷却し、所定の温度で、4端子法で抵抗値を測定して温度-抵抗曲線を得た。この結果を図2に示す。

【0064】初期室温抵抗(25℃)は $8.2 \times 10^{-3} \Omega$  ( $6.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )、ワックスの融点75℃付近で抵抗値は急激に上昇し、抵抗変化率は10桁以上であった。抵抗が増加した後、さらに120℃まで加熱を続けても、抵抗の減少(NTC現象)は見られなかった。また、冷却時の温度-抵抗曲線は、加熱時のものと大きく変化することなく、ヒステリシスは十分小さいものであった。

【0065】<実施例2>熱硬化性高分子マトリックスとして不飽和ポリエステル樹脂(日本触媒製、商品名G-110AL)、有機過酸化物として過酸化ベンゾイル(化薬アクゾ製、商品名カドックスB-75W)、低分子有機化合物としてペヘン酸(日本精化製、融点81℃)、導電性粒子として実施例1と同じフィラメント状ニッケルパウダ(INCO社製、商品名Type 255ニッケルパウダ)を用いた。

【0066】不飽和ポリエステル樹脂30g、過酸化ベンゾイル0.3g、ペヘン酸15g、ニッケルパウダ180g、トルエン20mlを遠心式分散機で約10分混合した。そして、得られた塗料状の混合物を厚さ30μmのNi箔の電極の片面に塗布した後、もう一枚のNi箔電極で挟み込み、真鍮板に挟んでスパーサーを用いて全体で厚さ1mmとし、熱プレス機で加圧した状態で80℃で30分間加熱硬化させた。この電極が熱圧着されたシート状硬化物を直径1cmの円盤状に打ち抜き、有機質正特性サーミスタ素子を得た。そして、この素子の温度-抵抗曲線を実施例1と同様にして得た。この結果を図3に示す。

【0067】初期室温抵抗(25℃)は $5.0 \times 10^{-3} \Omega$  ( $3.9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )、ペヘン酸の融点81℃付近で抵抗値は急激に上昇し、抵抗変化率は8桁以上であった。抵抗が増加した後、さらに120℃まで加熱を続けても、抵抗の減少(NTC現象)はほとんど見られなかった。また、冷却時の温度-抵抗曲線は、加熱時のものと大きく変化することなく、ヒステリシスは10℃程度で十分小さいものであった。ヒステリシスは、温度-抵抗曲線のグラフ上での動作前と動作後のカーブの接線を引きその交点を動作温度とし、同様にして降温時の温度-抵抗曲線から動作温度を求め、両者の動作温度の差(絶対値)をヒステリシス度とした。

【0068】<実施例3>実施例1において、熱硬化性高分子マトリックスとして、ビスフェノールA型エポキシ

シ樹脂、変性アミン系硬化剤の代わりに、ポリアミノビスマレイミドブレポリマー(チバガイギー製、商品名ケルイミドB601)20g、ジメチルホルムアミド10gを用い、150℃で1時間、180℃で3時間硬化させた他は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例1のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0069】<実施例4>実施例1において、熱硬化性高分子マトリックスとして、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、変性アミン系硬化剤の代わりに、ポリウレタン(日本ポリウレタン工業製、商品名コロネート)30gを用い、100℃で1時間硬化させた他は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例1のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0070】<実施例5>実施例1において、熱硬化性高分子マトリックスとして、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、変性アミン系硬化剤の代わりに、フェノール樹脂(住友ベークライト製、商品名スミコンPM)30gを用い、120℃で3時間硬化させた他は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例1のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0071】<実施例6>実施例1において、熱硬化性高分子マトリックスとして、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、変性アミン系硬化剤の代わりに、シリコーンゴム(東芝シリコーン製、商品名TSE3221)30gを用い、100℃で1時間硬化させた他は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例1のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0072】<比較例1>パラフィンワックスを用いず、エポキシ樹脂と硬化剤の合計重量の4倍のニッケルパウダを配合した他は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を作製した。そして、この素子の温度-抵抗曲線を実施例1と同様にして得た。この結果を図4に示す。

【0073】この素子の初期の室温抵抗(25℃)は $8.8 \times 10^{-3} \Omega$  ( $6.9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )で、80℃前後から徐々に抵抗が増加し、明確な転移温度が得られなかった。また、180℃で抵抗値は13Ωで、抵抗変化率は3.2桁と小さかった。

【0074】<比較例2>カーボンブラック(東海カーボン製、商品名トーカブラック#4500;平均粒径60nm、比表面積66m<sup>2</sup>/g)を導電性粒子に用い、エポキシ樹脂と硬化剤とパラフィンワックスとの合計重量の0.3倍のカーボンブラックを配合した他は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行った。

【0075】この素子の初期の室温抵抗(25℃)は7.2Ω(56.5Ω・cm)で、ワックスの融点75℃

付近で抵抗値は上昇し、抵抗変化率は2.5桁であった。

【0076】また、上記のカーボンブラックの配合量を混合物に対し0.5重量倍に増加すると、室温抵抗を下げる事ができたが、抵抗変化率はさらに減少した。これにより、スパイク状の突起を持つ導電性粒子の効果は明らかである。

【0077】

【発明の効果】本発明によれば、室温抵抗が十分低く、動作時と非動作時の抵抗変化率が大きく、温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さく、抵抗増加後のNTC特性が見られず、動作温度の調整が容易であり、しかも、特性安定性が高い有機質正特性サーミスタを提供する

ことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機質正特性サーミスタ素子の概略断面図である。

【図2】実施例1のサーミスタ素子の温度-抵抗曲線である。

【図3】実施例2のサーミスタ素子の温度-抵抗曲線である。

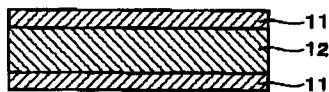
【図4】比較例1のサーミスタ素子の温度-抵抗曲線である。

【符号の説明】

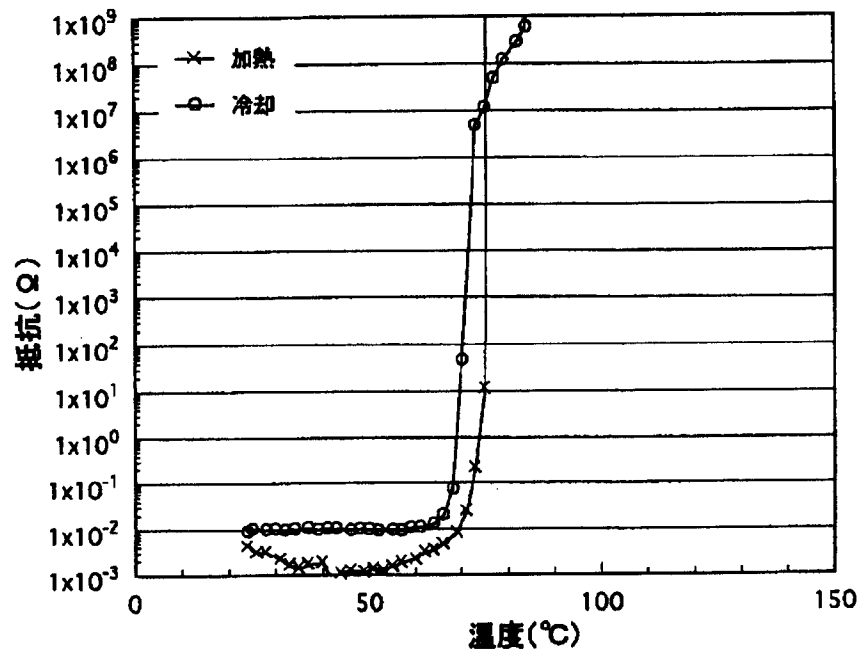
11 電極

12 サーミスタ素体

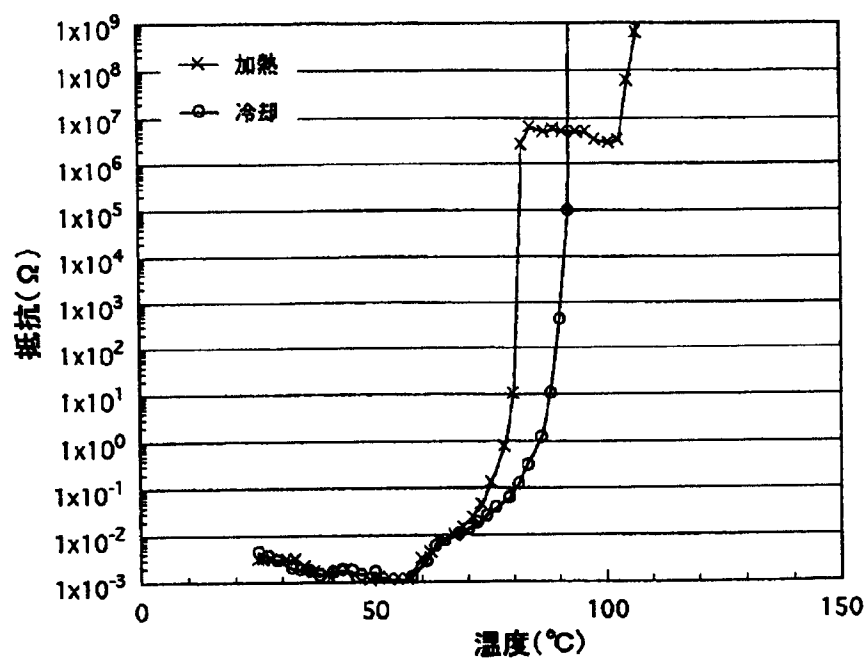
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

